

DERWENT-ACC-NO: 1986-084958

DERWENT-WEEK: 198613

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Curable resin coating material for sealants and  
adhesives - comprises (meth)acrylate monomer and/or  
oligomer, fluorine-contg. elastomer and curing agent

PRIORITY-DATA: 1984JP-0151295 (July 23, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 61031411 A	February 13, 1986	N/A	005 N/A

INT-CL (IPC): C08F259/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61031411A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (a) (meth)acrylate monomer and/or (meth)acrylate oligomer, (b) F-contg. elastomer and (c) curing agent. Pref. (a) includes, e.g., ethylene glycol diacrylate or  $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2CO-O-CH=CH_2$  (n is 1-8). Pref. (b) includes, e.g., Viton A, Vitone B, Vitone C-10 or Vitone LM (Du Pont). 10-100 pts. wt. elastomer (b) is used per 100 pts. wt. (a). The catalyst includes, e.g., carbonyl cpd., azo cpd., mercaptanes, amines, peroxides. Accelerator, e.g., ascorbic acid, urea, thiourea, hydrazine, N,N-dimethylaniline, or triethylene tetramine, may be incorporated. The compsn. is cured by heating or UV irradiation.

USE/ADVANTAGE - Compsn. is used for adhesives, sealing material or coating material and has superior flexibility, impact strength and resistance to heat.

PAT-NO: JP361031411A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61031411 A

TITLE: CURABLE COMPOSITION

PUBN-DATE: February 13, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

USAMI, IKUZO

KINOSHITA, KAZUTAKA

MIKUNI, HIROYUKI

INT-CL (IPC): C08F259/08

US-CL-CURRENT: 522/168

ABSTRACT:

**PURPOSE:** A radically polymerizable acrylic curable composition, consisting of a polymerizable (meth)acrylate or oligomer thereof, fluorine-containing elastomer and curing agent, having improved heat resistance and flexibility, and suitable for adhesives, sealing compounds, etc.

**CONSTITUTION:** A curable composition obtained by incorporating (A) 100pts.wt. polymerizable (meth)acrylate or/and oligomer, e.g. methyl (meth)acrylate, with (B) 10~100pts.wt. fluorine-containing elastomer (rubber), and adding (C) a curing agent for an adhesive or seal coating composition, e.g. a polymerization initiator such as benzoin for photosensitized polymerization, a polymerization initiator such as diacyl peroxide for anaerobic polymerization, polymerization initiator such as tertiary butyl peroxide for two-pack type modified adhesives, etc. thereto.

**COPYRIGHT:** (C)1986,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-31411

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)2月13日

C 08 F 259/08

6746-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 硬化性組成物

⑰ 特 願 昭59-151295

⑱ 出 願 昭59(1984)7月23日

⑲ 発 明 者 宇 佐 見 育 三 八王子市狭間町1456 株式会社スリーボン  
⑲ 発 明 者 木 下 和 孝 八王子市狭間町1456 株式会社スリーボン  
⑲ 発 明 者 三 国 博 之 八王子市狭間町1456 株式会社スリーボン  
⑲ 出 願 人 株式会社 スリーボン 八王子市狭間町1456  
ド  
⑲ 代 理 人 弁理士 三好 保男 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化性組成物

## 2. 特許請求の範囲

次記の成分(a)、(b)、(c)を有して成る硬化性組成物

(a) 重合可能な(メタ)アクリレートモノマー又は／及びオリゴマー、

(b) フッ素含有エラストマー、

(c) 硬化剤。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は接着剤、シール剤、又はコーティング剤等として使用することのできるラジカル重合性のアクリル系硬化性組成物に関する。

〔従来技術の説明及びその問題点〕

従来よりアクリル系硬化性組成物は、その化学的特性が良好なところから接着剤、シール剤、コーティング剤として広く利用されているところで

あるが、脆性、衝撃性には弱く、又、冷熱サイクルにより劣化したり或いは内部歪を発生し前記脆性、衝撃性を一層悪くする欠点があった。

そこで、このような欠点を改善すべくアクリル系主剤に軟質樹脂や柔軟材を加えたり、可塑剤や充填剤を添加する試みが試されているが、それでも十分な柔軟性が得られなかったり、又、添加剤の種類によってはアクリル系本来の良好な接着性、化学的特性を阻害する場合もあり、未だ十分な研究成果が得られていないのが現状である。なおこの例として、ウレタンゴム、アクリルゴム、ASAゴム、又はエポキシ樹脂等を添加して柔軟性を与えようとした例があるが、これらの例においてはいずれも十分な耐熱性が得られなかった。

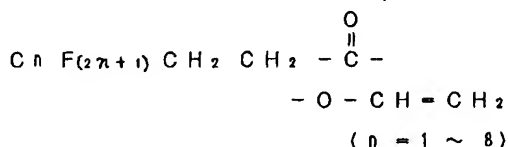
〔問題点を解決するための技術的手段〕

この発明はアクリル系が本来有する優れた特性を有し、耐熱性、柔軟性共に良好なラジカル重合性のアクリル系硬化性組成物を提供することを目的とし、次記(a)、(b)、(c)成分を有して成ることを

特徴とする硬化性組成物である。

- (a) 重合可能な(メタ)アクリレートモノマー又はノ及びオリゴマー、
- (b) フッ素含有エラストマー、
- (c) 硬化剤、

重合可能な(メタ)アクリレートモノマー又はオリゴマー(a)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、また次に示すような構造をもつフッ化アルキルアクリレート



などがあげられる。

フッ素含有エラストマー(b)としては、例えば Du Pont 社製の VitonA、VitonB、VitonC

- 3 -

ニウム化合物)、有機イオウ化合物(メルカプタン類、アルキルジスルフィド類)、酸化還元系(鉄(II)/過酸化水素)、アミン(脂肪族アミン、芳香族を含むアミン、ピペリジンのような窒素複素環化合物)などがある。なお、貯蔵安定剤としては、第4アンモニウムクロライド、ジエチルヒドロキシアミン、環状アミド、ニトリル化合物、ヒドロキノンなど用いて良い。また、重合促進剤としてジメチルアミノエタノールなどがある。光重合開始剤の添加量は2.5重量パーセント程度添加するのが好ましく、効率、コスト、相溶性などを考慮して決める。貯蔵安定剤の添加量としては200~2,000 ppm、重合促進剤の添加量としては2.5重量パーセント程度が好ましい。

(ii) 嫌気性重合用の重合開始剤として、各種の有機化合物(ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキシド、ヒドロパーオキシド、ケトンパーオキシド)等を用いることができる。重合促進剤として、第1級

-10、VitonLM等のフッ素含有エラストマー(ゴム)を用いることができる。これらは、比較的低分子量の(メタ)アクリレートモノマー又はノ及びオリゴマーと相溶性が良い。成分(b)は、成分(c)の合計量を100として10~100重量部の範囲で使用するのが好ましく、10重量部未満では脆性強度、衝撃強度、剥離強度が低下する。なお、透明性を必要とする場合は、成分(b)は、70重量部以上の範囲で使用するが必要であり、70重量部未満では硬化物が不透明となる。ただしコーティング用として硬化物が比較的薄層である場合は、成分(b)の含有量が、40重量部でも透明性が損われないことが確かめられた。

本発明の接着、シールコーティング用組成物の硬化剤(c)としてはラジカル重合開始剤が適当であり、以下(i)~(iii)に述べる如く用途に応じ種々の重合開始剤を選択できる。

(i) 増感光重合用の重合開始剤として、カルボニル化合物(ベンゾイン、多核キノン類)、アゾ化合物(アゾビスイソプロピロニトリル、ジアゾ

- 4 -

アミノ類、第3級アミノ類、ヒドラジンおよびその誘導体、チオ尿素または尿素およびその誘導体、O-ベンズスルホイミド、アスコルビン酸類などが挙げられ、なお、これらの場合の貯蔵安定剤として、ベンゾキノン、ヒドロキノン、フェノール誘導体、金属キレート化剤(エチレンジアミン4酢酸またはその2ナトリウム塩、アセチルアセトン)などが挙げられる。

(iii) 2液型変性アクリル接着剤用の重合開始剤としては、有機ヒドロパーオキシド、有機過エステルなどが挙げられ、これらの例としては、例えばオキシド、第三ブチルパーオキシド等がある。重合促進剤としては、N、N-ジメチルアニリン、トリエチルアミン等の三級アミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミン、チオ尿素およびチオ尿素類等が挙げられる。

#### [実施例の説明]

以下、UV硬化性組成物と嫌気硬化性組成物について実施例を示す。

- 5 -

- 6 -

## I. (UV硬化性組成物の実施例)

第1表に示すように、3種の配合を行い第2表に示すような結果を得た。

(以下余白)

第1表 (UV硬化性組成物)

実施例	成 分	
	(a)	(b)
実施例1	EMA	73部
	THFA	27部
	(b) VitonC-10	67部
実施例2	(c) Irgacure 651	5部
	(a) IBMA	100部
	(b) VitonC-10	65部
実施例3	(c) H-2	2部
	Irgacure 651	5部
	(a) IBMA	83部
	THFA	17部
	(b) VitonC-10	60部
	(c) H-2	2部
	Irgacure 651	5部

(備考)  
 EMA : エチルメタクリレート  
 EBMA : イソブチルメタクリレート  
 THFA : テトラヒドロフルフリルアクリレート

(以下余白)

- 8 -

- 7 -

第2表 (UV硬化性組成物試験結果)

項 目	実 施 例		
	1	2	3
膜 厚 ① (μm)	7±2 ②	15±5 ③	10±2 ④
鉛筆硬度	HB	3B	6B以下
ゴバン目セロテープ剥離⑤	100/100	100/100	100/100
エリクセン	8 mm以上	8 mm以上	8 mm以上
耐衝撃500g, 1/2in, 50cm	○	○	○
描 画	○	△	○
5% NaCl, 30℃, 100hr	2%以下	1%以下	0%
錆発生率			
クロスカット部の錆幅	1 mm以下	1 mm以下	1 mm以下
耐熱性 150℃×72hr	-5%以下	-5%以下	-5%以下

(備考)  
 ①硬化条件 80W/cm<sup>2</sup>高圧水銀灯  
 照射距離 15cm  
 照射時間 90秒  
 テスト板 JIS G 3141 (150×70×0.8mm)  
 ②No. 20パーコーターにて塗装  
 ③、④No. 50パーコーターにて塗装  
 ⑤ 100/100はすべてのクロスカット目が残存していることを表わす。

(以下余白)

ゴバン目セロテープ剥離試験は、試験片にカタナイフで縦横のクロスカット（それぞれ11本）を入れ、100個のゴバン目がセロテープによりどのくらい除外されたかを試験し、その密着性の良否を判断するものであるが、上記試験結果に見られるようにいずれの実施例でも全てのクロスカット目が残存しており、密着性良好である。

又、エリクセン試験は所定厚みの試験片を一方から押圧し試験片の破壊、亀裂状態を観察するものであり、伸び試験の一種と言えるものであるが、その結果はいずれも8mm以上であり、耐衝撃性の試験と合わせて、いずれの実施例でも適度の伸びと耐衝撃性を有することが解る。

耐熱性は硬化物を25℃で24時間放置後、その試験片を150℃で72時間保存し、その引張強度の低下を試験したものである。この耐熱試験後の試験片も柔軟性を十分保存していると共に、強度もほとんど低下しておらず、耐熱性良好であることが解る。

第3表に嫌気硬化性組成物2種（第4、第5の

- 9 -

実施例)について配合を行い試験を行った。そして、この試験の内耐熱試験に関して第5実施例のものを比較例(市販の嫌気硬化性組成物であり、配合の詳細は不明)と共に試験し、その結果を第4表に示した。

(以下余白)

第3表(嫌気硬化性組成物)

成 分		
実施例4	EG	62.5部
	VitonC-10	37.5部
	安定剤	0.02部
	密着性付与剤	0.2部
	還元剤	0.3部
	過酸化物	1.5部
実施例5	THFA	83.3部
	VitonC-10	16.7部
	安定剤	0.02部
	密着性付与剤	0.2部
	重合促進剤	2.5部
	還元剤	0.3部
	過酸化物	1.5部
比較例1	アクリル系硬化組成物 (配合不明)	100部
(備考) EG: エチレングリコールジメタクリレート		

(以下余白)

- 1 2 -

- 1 1 -

第4表(嫌気硬化物耐熱試験結果)

処理時間(時間)	100		500	
	破壊トルク	90°脱出トルク	破壊トルク	90°脱出トルク
実施例 5	80	80	100	100
比較例 (市販品A)	100	50	50	430
備 考 ① 25℃でボルトとナットを接着 ② 25℃で24時間養生 ③ その後180℃で所定時間加熱  テストボルト: JIS 2 級 ピッチ 1.5 mm 亜鉛クロメートメッキ				

(以下余白)

- 1 3 -

第4、第5実施例についての一般試験は硬化後の試験片について、伸び、強度化学的性質、耐衝撃性等について行ったが従来のものと比べ何ら遜色が無かった。

第4表は、硬化性組成物をねじ部材のセルフロック剤に使用することを前提としてその耐熱試験を行った結果を示している。

試験は、テストボルトに嫌気硬化性組成物を塗布し、ナットをかけて25℃で24時間養生後、無荷重で所定温度、所定時間加熱処理を行い、25℃、24時間放置して室温にもどし、その後180℃で加熱処理して行った。

試験は、上記試験片のナットを万力で固定し、前記ボルトの頭にトルクレンチをかけ、ナット・ボルトが相互にずれ始める際のいわゆる破壊トルクと、トルクレンチを90°移動させた際のいわゆる脱出トルクを試験している。

第4表に見られるように、実施例5では、破壊トルクと脱出トルク値が同じであり、しかも、180℃で500時間加熱処理のものは100時間

- 1 4 -

処理のものと比べわずかに強度が25%程度上昇しているのみである。一方、従来例としての市販のものは、破壊トルクが500時間処理後極端に低下し、又、90°脱出トルクは異常に（焼付いて）上昇している。

第4表に示した結果から、実施例5では耐熱性が極めて良好であり、しかもセルフロック剤として理想的なものであることが解る。

なお、耐薬品性の評価はJIS K 6585に拠って行ったが、アクリルとフッ素化エラストマーが主成分であるだけに何らの問題がなかったのでその結果については省略する。

又、なお、接着に関しては金属、プラスチック、ガラス、ゴム、セラミック、木材等広範囲に亘って適用できた。又、耐油性、耐候性、低収縮耐力性等を有することも確認している。

#### 〔発明の効果〕

この発明は重合可能な（メタ）アクリレートモノマー又は／及びオレゴマーに、フッ素含有エラストマー、及び硬化剤を含有して成る硬化性組成

物である。

この硬化性組成物はアクリル系の硬化性組成物が本来有する化学的性質、接着性、耐熱性を有し、特に柔軟性（耐脆性、耐衝撃性）を併せて持ち、接着剤、シール剤、コーティング剤等に使用することができる。

なお、本発明の硬化性組成物は、1液性無溶剤型に形成できるので、2液型のように秤量、混練などの作業が必要なく、有害で引火性のある溶剤の揮散発生がない。また、接着、シールおよびコーティングできる材質も金属、プラスチック、ガラス、ゴム、セラミックや木材など広範囲にわたって可能であり、加熱や加圧などを必要とせず、室温で短時間に硬化させることができる。

又、なお、本発明の硬化性組成物は、速硬化性、柔軟性、耐油性、耐水性、耐候性、低収縮耐力性等の特徴を有しており、フッ素エラストマーの添加量を変えることにより、用途に応じた組成物とすることができる。